

06.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 2 6 5 9 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 6 5 9 9]

REC'D 26 NOV 2004

WIFO

PCT

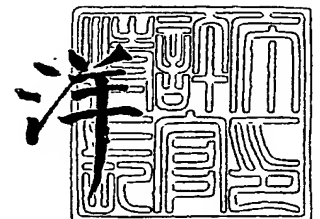
出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-135
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09J 7/00
G11B 7/24

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
【氏名】 稲宮 隆人

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
【氏名】 小坪 秀史

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
【氏名】 北野 秀樹

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
【氏名】 村山 賢治

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
【氏名】 森村 泰大

【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】
【識別番号】 100100354
【氏名又は名称】 江藤 聡明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 119438
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有する光硬化性樹脂組成物の硬化層、及び該凹凸表面に沿って設けられている銀、銀合金又は銀化合物の反射層を含む光情報記録媒体であって、

該光硬化性樹脂組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を 10～220 ppm 含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有する光情報記録基板、該凹凸表面の凹凸に沿って設けられている銀、銀合金又は銀化合物からなる反射層、及び該反射層の凹凸表面に接触するように設けられた光硬化性樹脂組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であって、

該光硬化性樹脂組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を 10～220 ppm 含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 3】

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有する基板の該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物の反射層が設けられ、さらに該反射層上に、の凹凸表面に接触するように、光硬化性樹脂組成物の硬化層とその凹凸表面上の反射層との積層単位がこの順で 1 単位以上設けられてなる光情報記録媒体であって、

該光硬化性樹脂組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を 10～220 ppm 含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 4】

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物の反射層が設けられた基板と、表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物の反射層が設けられた基板の 2 枚の基板が、反射層同士を対向させた状態で、光硬化性樹脂組成物の硬化層を介して接合されてなる光情報記録媒体であって、

該光硬化性樹脂組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を 10～220 ppm 含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 5】

光硬化性樹脂組成物が、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む請求項 1～4 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 6】

反応性ポリマーのガラス転移温度が 20℃以下である請求項 1～5 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 7】

反応性ポリマーを 30 質量%以上含有する請求項 1～6 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 8】

反応性ポリマーの数平均分子量が 10000～300000 である請求項 1～7 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 9】

反応性ポリマーの重量平均分子量が 10000～300000 である請求項 1～8 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 10】

光硬化性樹脂組成物が、光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含む請求項 1～9 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 11】

光硬化性樹脂組成物が、アクリル樹脂を含む請求項 1～10 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 12】

アクリル樹脂のガラス転移温度が50～80℃の範囲にある請求項11に記載の光情報記録媒体。

【請求項 13】

光硬化性樹脂組成物が、アクリル樹脂を5～50質量%含む請求項11又は請求項12のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 14】

硬化層における380～420nmの波長領域の光透過率が70%以上である請求項1～13のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 15】

硬化層の厚さが5～220μmである請求項1～14のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項 16】

請求項1～15のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 17】

請求項1～15のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シート。

【請求項 18】

光硬化性転写層の一方又は両方の表面に、剥離シートが設けられている請求項17に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 19】

光硬化性転写シートが長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一である請求項18に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 20】

下記の工程(2)～(4)：

(2) 請求項18又は19に記載の剥離シートを両面に有する光硬化性転写シートの一方の剥離シートを除去する工程；

(3) 表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物の反射層が設けられた基板の該反射層上に、該光硬化性転写シートの光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程；及び

(4) 該積層体からもう一方の剥離シートを除去する工程、を含むことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 21】

下記の工程(3)～(4)：

(3) 表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物の反射層が設けられた基板の該反射層上に、請求項18又は19に記載の剥離シートを一方の面に有する光硬化性転写シートをその光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程；及び

(4) 該積層体から剥離シートを除去する工程、を含むことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 22】

前記工程(2)の前に、

(1) 光硬化性転写シートを円盤状に打ち抜く工程；又は

(1) 光硬化性転写シートの光硬化性転写層と一方の剥離シートを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シートをそのまま残す工程；

を行う請求項20に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 23】

前記工程(2)の前に、

(1) 光硬化性転写シートを円盤状に打ち抜く工程；又は

(1) 光硬化性転写シートの光硬化性転写層を円盤状に打ち抜き、剥離シートをそのまま残す工程；

を行う請求項 21 に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 24】

前記工程(4)を行った後、さらに

(5) 該積層体の剥離シートが除去された光硬化性転写層の表面に、記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有するスタンプの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

(6) 該スタンプを有する積層体の光硬化性転写層を紫外線照射により硬化させ、次いでスタンプを除去することにより、光硬化性転写層の表面に凹凸を設ける工程；

を含む請求項 20～23 のいずれかに記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 25】

前記(5)～(6)の工程を行った後、さらに

(7) 光硬化性転写層の凹凸表面に反射層を設ける工程；

を含む請求項 24 に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 26】

請求項 20～25 のいずれかに記載の製造方法により得られる光情報記録媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】光情報記録媒体用光硬化性樹脂組成物、光硬化性転写シート及び光情報記録媒体

【技術分野】

【0001】

本発明は、DVD (Digital Versatile Disc)、CD (Compact Disc) 等の大容量の文字、音声、動画像等の情報をデジタル信号として記録された及び／又は記録可能な光情報記録媒体、その製造方法及びこれらに有利に使用される光硬化性転写シートに関する。

【背景技術】

【0002】

デジタル信号として表面にピット形成された記録済み光情報記録媒体として、オーディオ用CD、CD-ROMが広く使用されているが、最近、動画像と記録も可能な両面にピット記録がなされたDVDが、CDの次世代記録媒体として注目され、徐々に使用されるようになってきている。またピット及びグループが形成されたユーザが記録可能なCD-R、CD-RW、DVD-R、DVD-RW等も注目されている。

【0003】

両面に記録層を持つDVDには、例えば、図7に示すようにそれぞれ片面に信号ビットを形成した2枚の透明樹脂基板1、2の該信号ビット形成面にそれぞれ反射層1a、2aを形成し、これら反射層1a、2aを互いに対面させた状態で基板1、2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した両面読み出し方式のもの、及び、図8に示すように、それぞれ片面に信号ビットを形成した基板1、2において、一方の基板1の信号ビット面に半透明層1bを形成すると共に、他方の基板2の信号ビット面に反射層2aを形成し、これら半透明反射層1bと反射層2aとを対向させた状態で基板1、2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した片面読み出し方式のものが知られている。

【0004】

現在、実用化されている上記のようなDVDの貼り合わせ型の光ディスクは、一般に、高反射層にアルミニウム化合物を用い、低（半透明）反射層に金を用いている。半透明反射層は高反射層に比べレーザを透過させなければならないため、薄膜化しなければならない安定な化合物の代表である金が用いられてきた。しかしながら、金は高価な材料であるため、反射層、特に半透明反射層の材料は、銀、銀合金又は銀化合物（以下、銀合金等という）、及びシリコン化合物へと移行してきている。

【0005】

また、現在、記録容量をさらに向上させるために青色レーザの検討が進んでいる。赤色レーザの場合は半透明反射層が金、シリコン又は銀化合物であっても赤色レーザの透過性は問題なかったが、青色レーザの400nm付近の透過性から使用できるのは、銀合金等が有効であることが確認されている。しかしながら、銀合金等は、金化合物よりも、不安定である。銀合金等の半透明反射層を使用した貼り合わせディスクでは、金を半透明反射層とした従来の貼り合わせ光ディスクと同等の耐久性が得られず、未だ耐久性において満足できる接着剤が提供されていない。

【0006】

一方、反射層及び半透明反射層は、その保護及び他の層との接着のために、光硬化性の樹脂組成物を接着して製造されることが一般的である。この光硬化性樹脂組成物は、銀合金等からなる層との接着力の向上のために、一般にリン酸メタクリレート樹脂全体に対して1000ppm以上含有する。この技術は、例えば特許文献1に記載されている。このリン酸メタクリレートを含有しない場合には、銀合金等からなる層との接着力が不十分となり、製造工程でスタンプからの剥離時に、しばしば銀合金等からなる層から、この保護層・接着層が剥離しやすくなり、製造が困難となることが知られている。

【0007】

【特許文献1】特開2002-256228号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】**【0008】**

リン酸メタクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物を用いる上記従来技術においては、湿熱環境下で反射層及び半透明反射層を接着する層（接着層、場合により保護層）がリンの存在によって黄変するという問題がある。これにより反射率が低下するために、結果として光情報記録媒体の耐久性を低下させていた。

【0009】

光ディスクの多層化のために積層する半透明反射層においては、半透明の特性のために特に薄膜化しなければならず、この影響は顕著である。

【0010】

そこで、本発明は、金合金等を用いた場合と同等の耐久性を有し、銀合金等を用いて経済性及び生産性に優れた、光情報記録媒体の提供を目的とする。

【0011】

従って、本発明は、耐久性、経済性に優れた、銀、銀合金又は銀化合物の反射層を有する光情報記録媒体を提供することをその目的とする。

【0012】

また、本発明は、上記光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性組成物を提供することをその目的とする。

【0013】

さらに、本発明は、上記光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

【0014】

さらにまた、上記光情報記録媒体の製造方法を提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0015】**

本発明者等は、本発明の目的が、

記録ピット及び／又はグループとして凹凸を有し、さらに該凹凸表面に沿って銀、銀合金又は銀化合物からなる光反射層が設けられた光硬化性樹脂組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であって、

該光硬化性樹脂組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を10～220ppm含有することを特徴とする光情報記録媒体によって達成されることを見いだした。

【0016】

また、本発明の目的は、

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物からなる光反射層が設けられた光情報記録基板の該光反射層上に、該光反射層の凹凸表面に接触するように設けられた光硬化性樹脂組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であって、

該光硬化性樹脂組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を10～220ppm含有することを特徴とする光情報記録媒体、

によっても達成され、また、

表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物からなる光反射層が設けられた光情報記録基板2枚が、各凹凸表面側を対向して、光硬化性樹脂組成物の硬化層により接着されてなる光情報記録媒体であって、

該光硬化性樹脂組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を10～220ppm含有することを特徴とする光情報記録媒体、

によっても達成されることを見いだした。

【0017】

また、本発明は、上記の光硬化性樹脂組成物にもあり、さらに、上記光硬化性樹脂組成

物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートを用いることによって、本発明の光情報記録媒体を有利に製造することができ、また、本発明の光硬化性樹脂組成物を有利に使用することができる。

【0 0 1 8】

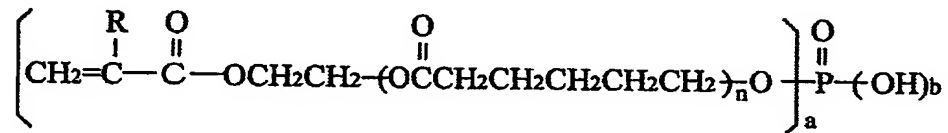
上記リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体の含有量が、樹脂組成物全体に対して、10ppmより少ない場合には、銀合金等との接着が不十分となり、360ppm以上であれば、耐久性は著しく低下する。リン酸メタクリレートの含有量が10～220ppmの範囲にあれば、湿熱環境下での反射率の低下がほとんど見られず、なおかつ銀合金等との接着性は十分であり、特に50～200ppmの範囲ではこの性質が好適にバランスする。

【0 0 1 9】

リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体としては、次の式：

【0 0 2 0】

【化1】



【 0 0 2 1 】

(但し、Rは、H又はCH₃であり、nは、0～2.0であり、aは、1.0～3.0であり、bは、0～2.0であり、且つaとbの和は3.0である)
で表される化合物を好適に使用することができ、特にRがCH₃、aが平均値1.5、bが平均値1.5であり、且つnが0である混合物が好ましい。

【 0 0 2 2 】

上記光硬化性樹脂組成物が、アクリル樹脂を含むものとすることは、硬化後の機械的強度の確保の観点から好ましく、アクリル樹脂を0～50質量%、特に5～50質量%含むことが、機械的耐久性を得るうえで好ましい。特にアクリル樹脂（好ましくは、ガラス転移温度（T_g）が50～130℃、特に60～100℃、さらに特に60～80℃；重量平均分子量5000～1000000、特に50000～500000、数量平均分子量5000～1000000、特に50000～500000）を含むことが、耐久性の向上の点から好ましい。

【 0 0 2 3 】

光硬化性樹脂組成物が、光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含むものとする事で、組成物の性質を適宜調製することができる。反応性希釈剤を0～50質量%含むことが、適当な硬化性を得るうえで好ましい。

【0 0 2 4】

光硬化性樹脂組成物が、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含むものとする。適当な硬化性、硬化被膜強度を得るために好適である。反応性ポリマーのガラス転移温度が20℃以下であること、反応性ポリマーを30質量%以上含有することが好ましい。反応性ポリマーの数平均分子量が10000～300000であること、また重量平均分子量が10000～300000であることが好ましい。硬化前の形状追従性と硬化性を両立できる。

【 0 0 2 5 】

本発明の組成物に含まれる光重合性官能基としては、(メタ)アクリロイル基が、硬化性の点から好ましい。また光硬化性樹脂組成物が、光重合開始剤を0.1～10質量%含むことが、適当な硬化性を得るうえで好ましい。

【 0 0 2 6 】

光硬化性転写シートの厚さは、 $1 \sim 1200 \mu\text{m}$ （特に $5 \sim 300 \mu\text{m}$ ）であることが、転写性、作業性の点から好ましい。反応性ポリマーの数平均分子量が $10000 \sim 30000$ であること、また重量平均分子量が $10000 \sim 300000$ であることが好ましい。また、光硬化性転写シートは、 $380 \sim 420 \text{ nm}$ の波長領域（好ましくは $380 \sim 600 \text{ nm}$ 、特に $380 \sim 800 \text{ nm}$ の波長領域）の光透過率が 90% 以上であることが好ましい。これにより得られる媒体にレーザによる信号の読み取りを行った場合に、エラーの無い操作が保証される。上記光硬化性転写シートの硬化収縮率が 8% 以下であることが好ましい。

【0027】

上記光情報記録媒体の製造には、記録ピット及び／又はグループとして表面に凹凸を有するスタンプの該凹凸表面に、本発明の光硬化性樹脂組成物が該凹凸表面に沿って層状に密着されてなる積層体を、有利に使用することができる。

【0028】

また、上記光情報記録媒体の製造には、記録ピット及び／又はグループとして表面に凹凸を有するスタンプの該凹凸表面に、本発明の光硬化性樹脂組成物を含む光硬化性転写シートの光硬化性転写層を押圧することにより積層する方法を、有利に使用することができる。

【0029】

前述したいずれの光硬化性転写シートにおいても、光硬化性転写層の両方の表面に、剥離シートが設けられていることが、実際の製造の効率を向上させ好ましい。また光硬化性転写シートが長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一であることが、作業性の向上、コスト削減に有効であり好ましい。

【0030】

上記光硬化性転写層の一方又は両方（一般に両方）の表面に、剥離シートが設けられていることが、実際の製造の効率を向上させる。光硬化性転写シートが長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一である（いわゆるフルエッジ；しかしドライエッジでも使用可能）ことが、作業性の向上、コスト削減に有効である。

【0031】

本発明の上記光硬化性転写シートを用いて、下記の工程（2）～（4）：

（2）上記光硬化性転写シートの一方の剥離シートを除去する工程（一方しか剥離シートのない場合はこの工程は省略）；

（3）表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って銀、銀合金又は銀化合物の反射層が設けられた基板の該反射層上に、該光硬化性転写シートの光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程；及び

（4）該積層体から（もう一方の）剥離シートを除去する工程、を含むことを特徴とする製造方法を実施することにより光情報記録媒体を得ることができる。

【0032】

なお、前記工程（2）の前に、

（1）上記の光硬化性転写シートを円盤状（一般に中央に貫通孔を有する）に打ち抜く工程；又は

（1）上記の光硬化性転写シートの光硬化性転写層と一方の剥離シートを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シートをそのまま残す工程；を行うことが好ましい。

【0033】

後者の場合、工程（2）において、剥離シートの除去は打ち抜かれた側の剥離シートを除去することが好ましい。

前記工程（4）を行った後、さらに

(5) 該積層体の剥離シートが除去された光硬化性転写層の表面に、記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有するスタンプの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

(6) 該スタンプを有する積層体の光硬化性転写層を紫外線照射により硬化させ、次いでスタンプを除去することにより、光硬化性転写層の表面に凹凸を設ける工程；
を含むのが一般的である。

【0034】

前記(6)の工程を行った後、さらに

(7) 光硬化性転写層の凹凸表面に反射層を設ける工程；
を含むこともできる。

【0035】

本発明は、また上記の製造方法により得られる光情報記録媒体にもある。

【発明の効果】

【0036】

本発明の光情報記録媒体は、湿熱環境下にあっても、硬化層の黄変等によると考えられる反射率の低下がほとんど見られない。すなわち、本発明の光情報記録媒体は、高価な金合金を用いることなく、安価な銀合金等を用いて経済性に優れ、且つ金合金と同様に耐久性に優れている。また、本発明の光情報記録媒体の製造段階においては、光硬化性樹脂組成物が、銀合金等からなる薄膜と十分に接着しており、製造途中で剥離することも抑制されているために、光情報記録媒体の製造が容易となり、生産性にも優れている。加えて、製造後においても、硬化層が銀合金等からなる薄膜への優れた接着力を維持しているために、銀合金等からなる薄膜の腐食等によると考えられる反射率の低下も見られない。

【0037】

特に、本発明の光硬化性樹脂組成物は、スタンパー材料であるNiと比較して、銀合金等との接着性が向上しているために、製造工程でのスタンパー剥離時に、硬化層がスタンパー側へと残ることなく、銀合金等の側へと選択的に転写することができる。このために、光情報記録媒体を多層にわたって積層して製造する場合において、特に有利に使用することができる。

【0038】

本発明の光硬化性樹脂組成物及び光硬化性転写シートは、従来の配合系では両立し得なかった耐久性とディスクの積層性とを同時に備え、且つこれを高価な添加物を使用しないで実現するために、高い経済性をも備えている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0040】

図1は本発明の光情報記録媒体の実施形態の一例を示す断面図である。図1には、表面に記録ピット（及び／又はグループ）としての凹凸を有する基板22、銀、銀合金又は銀化合物からなる反射層（半透明反射層、即ち低反射率膜）23及び硬化層11から成る積層体である光情報記録媒体が示されている。硬化層11は、本発明の光硬化性樹脂組成物又は光硬化性転写層の硬化した層である。この光情報記録媒体から基板22が除かれた銀、銀合金又は銀化合物からなる反射層23と硬化層11から成る積層体である光情報記録媒体も、本発明の媒体である。即ち、基板が無くても、硬化層に自己支持性があればそのまま使用することができ、或いは基板の代わりに保護層を用いた場合の態様にも使用することができる。

【0041】

図2には、本発明の光情報記録媒体の別の実施形態の一例の断面図を示す。表面に記録ピット（及び／又はグループ）としての凹凸を有する基板22aと、この凹凸表面に設けられた銀、銀合金又は銀化合物からなる反射層（半透明反射層、即ち低反射率膜）23とからなる基板、及び表面に記録ピット（及び／又はグループ）としての凹凸を有する基板

22bと、この凹凸表面に設けられた反射層（高反射率膜）25とからなる基板の2枚の基板が、反射層同士を対向させて本発明の硬化層11を介して積層された光情報記録媒体が示されている。反射層（高反射率膜）25は、一般にはアルミニウム合金等が用いられるが、銀合金等を用いることができる。

【0042】

後述する製造方法により形成された光情報記録媒体のように、反射層（高反射率膜）25上の基板22bが、有機ポリマーフィルム（カバー層）26でも良い。

【0043】

本発明では、銀、銀合金又は銀化合物（銀合金等）からなる反射層（半透明反射層、即ち低反射率膜）23上に凹凸に沿って設けられた硬化層11は、反射層に強力に接着し、且つ黄変等することなく保護しており、これにより反射層の反射率の低下を防止している。従ってこのような硬化層が設けられた光情報記録媒体は耐久性に優れたものであるといえることができる。

【0044】

本発明の光情報記録媒体の反射層に使用される銀合金等は、反射層に使用される一般的な銀合金等を好適に使用することができ、例えば、ANC（Ag、Nd及びCuの合金）及びAPC（Ag、Pd及びCuの合金）を好適に使用することができる。

【0045】

図3に、本発明の光情報記録媒体の製造で使用される光硬化性転写シート10の実施形態の一例の断面図を示す。光硬化性転写層11は、両面に剥離シート17a、17bを有する。剥離シートは一方のみでも、無くても良い。使用態様により適宜設定される。

【0046】

光硬化性転写層11は、スタンプの凹凸表面を押圧することにより常温でも精確に転写できるように、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む層であることが好ましい。即ち、常温での加圧により変形し易い層である。このように、反応性ポリマーを含み、リン酸（メタ）アクリレートを10～220ppm含有する層であれば、硬化層となった場合、上記のように銀合金等からなる反射層の保護作用を顕著に発揮する。

【0047】

光硬化性転写層11に光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性樹脂組成物とした場合には、その反応性ポリマーのガラス転移温度が20℃以下（特に15℃～10℃）であることが好ましい。また本発明の光情報記録媒体の硬化層は、情報の高密度化のため、再生レーザにより読み取りが容易に行えるように380～420nmの波長領域の光透過率が70%以上である層であることが好ましい。特に、380～420nmの波長領域の光透過率が80%以上である層が好ましい。従って、この転写シート用いて作製される本発明の光情報記録媒体は380～420nmの波長のレーザを用いてピット信号を再生する方法に有利に使用することができる。

【0048】

上記光硬化性転写シート10を用いて、本発明の光情報記録媒体を、例えば下記の図4に示すように製造することができる。

【0049】

光硬化性転写シート10は、一般に、先ず円盤状（一般に中央に貫通孔を有するドーナツ状）に打ち抜かれる。この際、光硬化性転写層11と両面の剥離シート17a、17b全てを打ち抜く場合と、光硬化性転写層11と一方の剥離シート17bを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シート17aをそのまま残す場合があり、適宜選択して行われる。

【0050】

次いで、光硬化性転写シート10から剥離シート17aを除去し、剥離シート17b付き光硬化性転写層を用意する（1）。表面に記録ピットとしての凹凸を有する基板22の該凹凸表面の半透明の反射層23（反射率の低い反射層）上に、剥離シートの無い側を対向させて光硬化性転写シート11を押圧する（2）。これにより光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着された積層体（11、23、22からなる）を形成する（3

）。この構成で光情報記録媒体として使用する場合は、光硬化性転写シート 11 を紫外線照射により硬化させ、剥離シート 17b を除去する（4）。

【0051】

次いで、表面に記録ピットとしての凹凸を有するスタンプ 24 を、積層体から剥離シート 12b を除去して未硬化状態の光硬化性転写シート 11 の表面（基板と接触していない側の表面）に押圧する（5）。光硬化性転写シート 11 の表面がスタンプ 24 の凹凸表面に沿って密着した積層体（22, 23, 11, 24 からなる）を形成し、そして積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させた（6）のちスタンプ 24 を除去することにより、硬化シートの表面に記録ピット等の凹凸を設ける。これにより、基板 22、反射層 23 及び硬化した光硬化性転写シート 11 から成る積層体（光情報記録媒体）を得る。通常、この凹凸上（硬化シートの表面）に、反射層（高反射率の反射層）25 を設け（7）、さらにその上に有機ポリマーフィルム（カバー層）26 を接着剤層を介して貼付する（8）。反射層（高反射率の反射層）25 は、一般にアルミニウム合金等が用いられるが、銀合金等を使用することができる。これにより図 5 に示す光情報記録媒体を得る。記録ピットを有する硬化シートの表面に、さらに光硬化性転写シートを押圧し、紫外線照射により硬化させても良い。或いは、硬化シートの表面に紫外線硬化性樹脂を塗布、硬化させても良い。両面読み出し用等の光情報記録媒体とするのであれば、半透明反射層は、半透明でない反射層とすることもできる。また反射層 25 を半透明反射層、半透明反射層 23 を高反射率の反射層としても良い。

【0052】

また、（7）の工程で高反射層の代わりに半透明反射層を設け、同様に（2）～（7）の工程を繰り返すことにより、記録ピット層を三層以上形成することもできる。このような多層の積層にあたっては、本発明の光硬化性樹脂組成物及び光硬化性転写シートの転写層は、スタンパー材料である Ni と比較しての銀合金等との接着性が向上しているために、製造工程のスタンパー剥離時に、硬化層がスタンパー側へと残ることなく、銀合金等の側へと選択的に転写することができ、特に有利に使用することができる。

【0053】

上記方法においては、再生専用の光情報記録媒体について説明をしたが、記録可能な光情報記録媒体についても同様に行うことができる。記録可能媒体の場合、グループ或いはグループ及びピットを有しており、この場合反射層及び半透明反射層の代わりに金属記録層（色素記録層の場合や金属記録層の反射率が低い場合は、記録層及び反射層）が一般に設けられる。それ以外は上記と同様に光情報記録媒体を製造することができる。

【0054】

本発明では、基板 22 の記録ピット及び／又はグループである凹凸形状が、光硬化性転写層 11 と基板 22 とを 100℃以下の比較的低い温度（好ましくは常温）で押圧する（好ましくは減圧下）ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されていることが好ましい。基板 22 と、光硬化性転写層 11 との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる（好ましくは減圧下）。また、光硬化性転写層 11 の硬化後の層は、基板 22 の表面の反射層に用いられる金属、特に銀合金等との接着力が良好で剥離することはない。必要により反射層上に接着促進層を設けても良い。

【0055】

また、同様に、スタンプ 24 の記録ピット及び／又はグループである凹凸形状も、光硬化性転写層 11 とスタンプ 24 とを 100℃以下の低温（好ましくは常温）で押圧する（好ましくは減圧下）ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されていることが好ましい。スタンプ 24 と、光硬化性転写シート 11 との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる（好ましくは減圧下）。また、光硬化性転写層 11 の硬化後の層は、スタンプに用いられるニッケルなどの金属との接着力が極めて弱く、光硬化性転写シートをスタンプから容易に剥離することができる。

【0056】

基板 22 は、一般に厚板（通常 0.3～1.5mm、特に 1.1mm 程度）であるので

、従来の射出成形法で作製することが一般的である。しかし光硬化性転写シートとスタンプを用いて製造しても良い。本発明の光硬化性転写シートは $300\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下）に薄くすることができるので、もう一方の基板を従来法で作製し、基板の厚さを大きくすることができるのでピット形状の転写精度を上げることができる。

【0057】

上記工程において、光硬化性転写層を基板に押圧する際、或いはスタンプを光硬化性転写層に押圧する際に、減圧下に押圧を行うことが好ましい。これにより、気泡の除去等が円滑に行われる。

【0058】

上記減圧下の押圧は、例えば、減圧下に2個のロール間に、光硬化性転写シートとスタンプを通過させる方法、あるいは真空成形機を用い、スタンプを型内に裁置し、減圧しながら光硬化性転写シートをスタンプに圧着させる方法を挙げることができる。

【0059】

また、二重真空室方式の装置を用いて減圧下の押圧を行うことができる。図6を参照しながら説明する。図6には二重真空室方式のラミネータの一例が示されている。ラミネータは下室61、上室62、シリコンゴムシート63、ヒータ65を備えている。ラミネータ内の下室61に、凹凸を有する基板と光硬化性転写シートとの積層体69、又は基板と光硬化性転写シートとスタンプとの積層体69を置く。上室62及び下室61共に排気する（減圧する）。積層体69を必要によりヒータ65で加熱し、その後、下室61を排気したまま上室62を大気圧に戻し、積層体を圧着する。冷却して積層体を取り出し、次工程に移す。これにより排気時に脱泡が十分に行われ、気泡の無い状態で、スタンプ又は基板と光硬化性転写シートとを圧着することができる。

【0060】

本発明の光硬化性転写シート10は、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含みリン酸（メタ）アクリレートを10～220ppm含有する光硬化性樹脂組成物からなる光硬化性転写層11を有するものである。

【0061】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー（一般にガラス転移温度が 20°C 以下のもの）、金属接着性向上剤としてのリン酸（メタ）アクリレート、さらに光重合性官能基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）を有する反応性希釈剤（モノマー及びオリゴマー）、アクリル樹脂、光重合性開始剤、酸化防止剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

【0062】

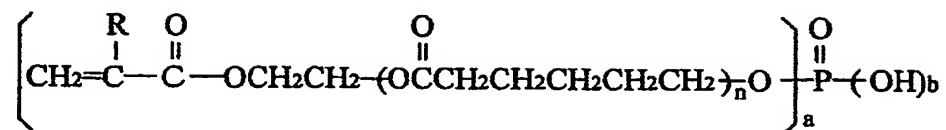
リン酸（メタ）アクリレート化合物としては、リン酸エステル骨格を有する（メタ）アクリレートであれば、モノエステル、ジエステルあるいはトリエステルでもよく、例えば、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性オクチルオキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。リン酸（メタ）アクリレートは1種又は2種以上を任意の割合で混合使用することができる。

【0063】

リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体としては、次の式：

【0064】

【化2】



【0065】

(但し、Rは、H又はCH₃であり、nは、0～2.0であり、aは、1.0～3.0であり、bは、0～2.0であり、且つaとbの和は3.0である)
により表される化合物を好適に使用することができ、特にRがCH₃、aが平均値1.5、bが平均値1.5であり、且つnが0である混合物が好ましい。

【0066】

また、その他のリン酸エステル骨格を有する(メタ)アクリレートを使用することができ、モノエステル、ジエステルあるいはトリエステルでもよく、例えば、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシ化リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性オクチルオキシ化リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。さらに、これらのリン酸(メタ)アクリレートは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

【0067】

上記リン酸(メタ)アクリレート及び/又はその誘導体の含有量が、樹脂組成物全体に対して、10ppmより少ない場合には、銀合金等との接着が不十分となり、360ppm以上であれば、耐腐食性は著しく低下する。リン酸メタクリレートの含有量が10～220ppmの範囲にあれば、湿熱環境下での反射率の低下がほぼ見られず、なおかつ銀合金等との接着性は十分であり、特に10～100ppmの範囲ではこの性質が好適にバランスする。

【0068】

上記光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、例えばアルキルアクリレート(例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート)及び/又はアルキルメタクリレート(例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート)から得られる単独重合体又は共重合体(即ちアクリル樹脂)で、且つ、主鎖又は側鎖に光重合性官能基を有するものを挙げることができる。このような重合体は、例えば1種以上の(メタ)アクリレートと、ヒドロキシ基等の官能基を有する(メタ)アクリレート(例、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)とを共重合させ、得られた重合体とイソシアナトアルキル(メタ)アクリレートなどの、重合体の官能基と反応し且つ光重合性基を有する化合物と反応させることにより得ることができる。従って、光重合性官能基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂が好ましい。

【0069】

本発明の上記反応性ポリマーは、光重合性官能基を一般に1～50モル%、特に5～30モル%含むことが好ましい。これにより、得られる光硬化性転写シートが、硬化後に形状保持可能な強度を得ることができる。この光重合性官能基は、一般に不飽和二重結合を有する基であり、その好ましい例としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、特にアクリロイル基、メタクリロイル基を挙げることができる。

【0070】

またこの反応性ポリマーのガラス転移温度は、一般に20℃以下であり、ガラス転移温度を20℃以下とすることにより、得られる光硬化性転写層がスタンプの凹凸面に圧着されたとき、常温においてもその凹凸面に緊密に追従できる可撓性を有することができる。

特に、ガラス転移温度が 15°C ～ -50°C の範囲（特に 15°C ～ -10°C ）にすることにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高圧力が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

【0071】

さらに、本発明の反応性ポリマーは、一般に数平均分子量が $5000\sim1000000$ 、好ましくは $10000\sim300000$ であり、また重量平均分子量が一般に $5000\sim1000000$ 、好ましくは $10000\sim300000$ であることが好ましい。上記光重合性官能基を有する反応性ポリマーを、光硬化性樹脂組成物の総量に対して $30\sim90$ 質量%、さらに $40\sim85$ 質量%、特に $50\sim80$ 質量%含むことが好ましい。これにより、反射層の保護機能が向上する。

【0072】

使用可能な酸化防止剤としては、置換基を有するフェノール化合物があり、これは、一般に重合防止剤又は酸化防止剤として使用されているものである。この置換基を有するフェノール化合物としては、ハイドロキノン系化合物又はヒンダードフェノール系化合物が好ましく、特に本発明の反応性ポリマーを含む特定の光硬化性樹脂組成物の系では有効である。上記特定のフェノール化合物を光硬化性樹脂組成物の総量に対して $0.01\sim1.0$ 質量%、さらに $0.01\sim0.5$ 質量%、特に $0.01\sim0.3$ 質量%含むことが好ましい。このような少量で、硬化層の黄変を防止し、反射層を保護する機能が向上する。

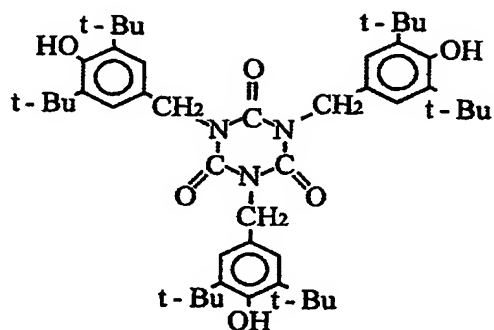
【0073】

ハイドロキノン系化合物の好ましい例としては、4-メトキシフェノールを挙げることができ、ヒンダードフェノール系化合物の好ましい例としては、下記の化合物：

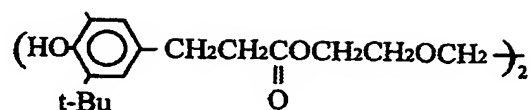
【0074】

【化3】

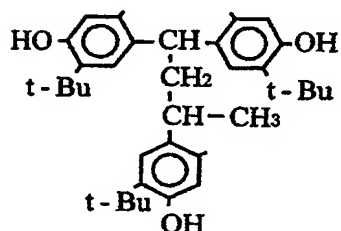
(AO-20)



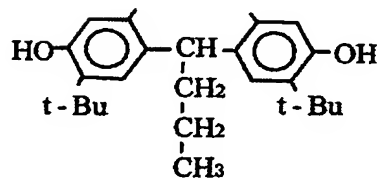
(AO-70)



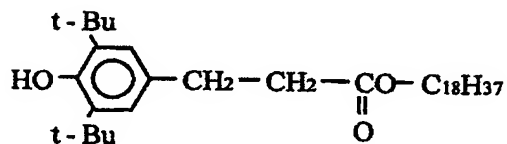
(AO-30)



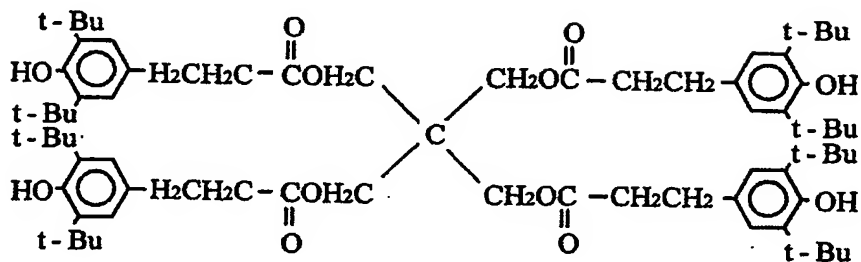
(AO-40)



(AO-50)



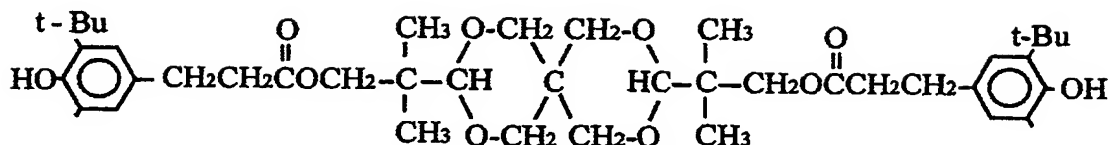
(AO-60)



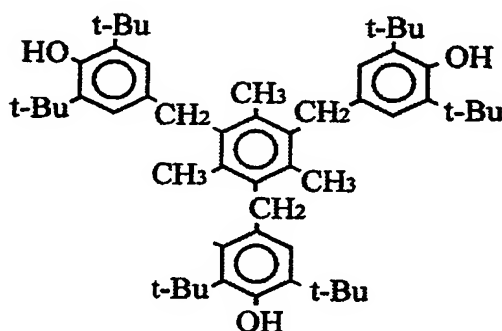
【 0 0 7 5 】

【化4】

(AO-80)



(AO-330)



を挙げることができる。これらは上記のように、旭電化工業（株）製の商品名：アデカスタブ AO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-70、AO-80、AO-330として市販されている。特にフェノール環を3個以上有するものが好ましい。

【0076】

反応性希釈剤（可塑化反応性希釈剤）は、硬化前の光硬化性転写層を可塑化できる化合物であり、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルポリエトキシ（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカンモノ（メタ）アクリレート、ジシクロペンチニルオキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、o-フェニルフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジプロポキシジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートモノマー類、ポリオール化合物（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール、

ポリテトラメチレングリコール等のポリオール類、前記ポリオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、アジピン酸、水添ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の多塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ポリオール類と ϵ -カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオール類、前記ポリオール類と前記、多塩基酸又はこれらの酸無水物類の ϵ -カプロラクトンとの反応物、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオール等)と有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2', 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等)と水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等)の反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートオリゴマー類等を挙げることができる。これら光重合可能な官能基を有する反応性希釈剤(可塑化反応性希釈剤)は1種又は2種以上、混合して使用することができる。

【0077】

上記反応性希釈剤の量は光硬化性樹脂組成物の総量に対して固形分で20～50質量%、さらに20～40質量%含むことが好ましい。

【0078】

アクリル樹脂を添加することが好ましい。例えば、アルキルアクリレート(例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート)及び/又はアルキルメタクリレート(例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート)から得られる単独重合体又は共重合体を挙げることができる。またこれらのモノマーと、他の共重合可能なモノマーとの共重合体も挙げることができる。特に、光硬化時の反応性や硬化後の耐久性、透明性の点からポリメチルメタクリレート(PMMA)が好ましい。

【0079】

上記アクリル樹脂は、 T_g が50～130℃、特に60～100℃;重量平均分子量5000～1000000、特に100000～400000;数量平均分子量5000～1000000、特に100000～400000を満足することが反射層の耐久性が向上し、好ましい。アクリル樹脂を、光硬化性樹脂組成物の総量に対して0～70質量%、さらに5～60質量%、特に5～50質量%含むことが好ましい。これにより、反射層の保護機能が向上する。

【0080】

光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、その他特殊なものとしては、メチルフェニルグリオキシレートなどが使用できる。特に好ましくは、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のごとき安息香酸系又は、第3級アミン系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。また、光重合開始剤のみの1種または2種以上の混合で使用することができる。光重合開始剤を、光硬化性樹脂組成物の総量に対して一般に0.1～20質量%、

特に1~10質量%含むことが好ましい。これより少ないと硬化速度が遅すぎて、作業性が悪く、未反応物のブリードが発生する。

【0081】

光重合開始剤のうち、アセトフェノン系重合開始剤としては、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1など、ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどが使用できる。

【0082】

アセトフェノン系重合開始剤としては、特に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1が好ましい。ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチルが好ましい。また、第3級アミン系の光重合促進剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(*n*-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルなどが使用できる。特に好ましくは、光重合促進剤としては、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(*n*-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

【0083】

他の添加剤として、シランカップリング剤(接着促進剤)を添加することができる。このシランカップリング剤としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどがあり、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらシランカップリング剤の添加量は、上記反応性ポリマー100質量部に対し通常0.01~5質量部で十分である。

【0084】

さらに他の添加剤として、加工性や貼り合わせ等の加工性向上の目的で炭化水素樹脂を添加することができる。この場合、添加される炭化水素樹脂は天然樹脂系、合成樹脂系のいずれでも差支えない。天然樹脂系ではロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンではガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均一化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では α -ピネン、 β -ピネンなどのテルペン系樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーパル、シェラックを用いても差支えない。一方、合成樹脂系では石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂

では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

【0085】

上記炭化水素樹脂等のポリマーの添加量は適宜選択されるが、上記光硬化性樹脂組成物総量に対して、100質量部に対して1~20質量部が好ましく、より好ましくは5~15質量部である。

【0086】

本発明の光硬化性転写層は、平均粒径が300nm以下の透明微粒子を含んでいることが好ましい。これにより、反応性ポリマー等の光硬化性樹脂組成物から構成される光硬化性転写層の転写性、光硬化性等を損なうことなく、光硬化性転写シートをロール状としたときの側面からの転写層成分の滲みだし、はみ出し、そしてシート厚の変動を大きく抑制するものである。

【0087】

上記透明微粒子は、透明性を有し、平均粒径が300nm以下のものであれば、無機微粒子でも、有機微粒子でも良い。上記無機微粒子の例としては、ガラスビーズ、タルク、シリカ、アルミナ、マグネシア、亜鉛華、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、マイカ、長石粉、石英粉を挙げることができ、上記有機微粒子の例としては、アクリル樹脂（例、ポリメチルメタクリレート（PMMA））、ポリスチレン、スチレン/アクリル共重合体、ポリエチレン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリフッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）、ジビニルベンゼン/スチレン共重合体、フェノール樹脂、ポリウレタン、酢酸セルロース、ナイロン、セルロース、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂の微粒子を挙げることができる。透明微粒子としては、シリカ、二酸化チタン及びポリメチルメタクリレートが好ましく、特にシリカ微粒子が好ましい。これらの微粒子の平均粒径は、一般に1~300nmであり、1~200nmが好ましい。300nmを超えた場合、転写性が低下しやすくなる。反対に小さすぎると本発明の滲み抑制効果が低下する傾向にある。

【0088】

上記シリカ微粒子は、平均粒子径（1次粒子径）が1~300nm、さらに1~200nm、特に10~100nmの範囲にあることが好ましい。上記シリカ微粒子は、粉体状シリカ又はコロイダルシリカであり、その形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、もしくは不定形状であり、好ましくは球状である。シリカ微粒子の比表面積は、一般に0.1~3000m²/gであり、10~1500m²/gが好ましい。またシリカ微粒子の細孔容積は、一般に0.1~5ml/gであり、0.2~2ml/gが好ましい。

【0089】

好ましい例として、アエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600及びアエロジルOX50；日本シリカ工業（株）製のニブシルVN-3；綜研化学（株）製のケミスノーMPを挙げることができる。透明微粒子は、光硬化性樹脂組成物中に一般に0.5~20質量%、特に1~10質量%の範囲で含まれることが好ましい。この範囲に設定することにより、しみ出し、シート厚の変動を抑えながら、透明性を維持するのに特に有利となる。

【0090】

以上の添加剤の他、本発明の光硬化性樹脂組成物は紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤等を少量含んでもよい。

【0091】

本発明の光硬化性樹脂組成物からなる光硬化性転写シートは、例えば、上記反応性ポリマー、光重合可能な官能基を有する反応性希釈剤（モノマー及びオリゴマー）、光重合開始剤及び、所望により他の添加剤とを均一に混合し（光硬化性樹脂組成物を得る）、押出

機、ロール等で混練した後、カレンダー、ロール、Tダイ押出、インフレーション等の製膜法により所定の形状に製膜することにより得られる。支持体（一般に剥離シート）を用いる場合は、支持体上に製膜する必要がある。より好ましい本発明の光硬化性接着剤の製膜方法は、各構成成分を良溶媒に均一に混合溶解し、この溶液をシリコンやフッ素樹脂を精密にコートしたセパレーターにフローコート法、ロールコート法、グラビアロール法、マイヤバー法、リップダイコート法等により支持体上に塗工し、溶媒を乾燥することにより製膜する方法を用いる。

【0092】

また、光硬化性転写シートの厚さは1～1200 μ m、特に5～500 μ mとすることが好ましい。特に5～300 μ m（好ましくは150 μ m以下）が好ましい。1 μ mより薄いと封止性が劣り、透明樹脂基板の凸凹を埋め切れない場合が生じる。一方、1000 μ mより厚いと記録媒体の厚みが増し、記録媒体の収納、アッセンブリー等に問題が生じるおそれがあり、更に光線透過に影響を与えるおそれもある。

【0093】

上記光硬化性転写シート的一方の側又は両側には剥離シートが貼り付けられていることが好ましい。

【0094】

剥離シート17a、17bの材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが好適に用いることができる。厚さは10～200 μ mが好ましく、特に30～100 μ mが好ましい。

【0095】

表面に信号記録用凹凸を有する基板22の材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。厚さは200～2000 μ mが好ましく、特に500～1500 μ mが好ましい。

【0096】

有機ポリマーフィルム26の材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、

ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。厚さは10～200 μm が好ましく、特に50～100 μm が好ましい。

【0097】

前述のように、本発明に光硬化性転写シートは、ガラス転移温度が20℃以下である反応性ポリマーを含む光硬化性樹脂組成物からなるものとすることができるが、さらに光硬化性転写層の380～420 nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。即ち、ガラス転移温度が20℃以下とすることにより、光硬化性転写層がスタンプの凹凸面に圧着されたとき、その凹凸面に緊密に追随できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が15℃～-50℃（特に15℃～-10℃）の範囲にすることにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高温が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

【0098】

光硬化性転写シートは380～420 nm（好ましくは380～800 nm）の波長領域の光透過率が70%以上であり、これはレーザーによる読み取り信号の強度低下を防止するためである。さらに380～420 nmの波長領域の光透過率が80%以上であることが好ましい。

【0099】

本発明の光硬化性転写シートは、膜厚精度を精密に制御したフィルム状で提供することができるため、基板及びスタンプとの貼り合わせを容易にかつ精度良くおこなうことが可能である。また、この貼り合わせは、圧着ロールや簡易プレスなどの簡便な方法で10～50℃で仮圧着した後、光により常温、1～数十秒で硬化できる上、本接着剤特有の自着力によりその積層体にズレや剥離が起き難いため、光硬化まで自由にハンドリングができるという特徴を有している。

【0100】

本発明の光硬化性転写シートを硬化する場合は、光源として紫外～可視領域に発光する多くのものが採用でき、例えば超高圧、高圧、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、マーキュリーハロゲンランプ、カーボンアーク灯、白熱灯、レーザー光等が挙げられる。照射時間は、ランプの種類、光源の強さによって一概には決められないが、数秒～数分程度である。

【0101】

また、硬化促進のために、予め積層体を30～80℃に加温し、これに紫外線を照射してもよい。

【0102】

得られた本発明の基板の凹凸表面の反射層は、基板に反射層を金属蒸着（例えばスパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等）することにより形成することができる。金属としては、アルミニウム合金等、金合金等、銀合金等を挙げることができる。硬化シート上の半透明反射層は、金属として銀、銀合金及び銀化合物（銀合金等）等を用いて形成される。即ち、上記反射層より低い反射率の反射層にする必要があり、成分、膜厚等が変更される。

【0103】

硬化シートの反射層上に有機ポリマーフィルムを貼り付ける場合、一方に接着剤を塗布し、その上に他方を重ね、硬化させる。接着剤がUV硬化性樹脂の場合はUV照射により、ホットメルト接着剤の場合は、加熱下に塗布し、冷却することにより得られる。

【0104】

本発明の光情報記録媒体の製造は、通常、上記のように円盤状（一般に中央に貫通孔を

有する)で処理されるが、シート状で連続的に作成し、最後に円盤状にしてもよい。

【実施例】

【0105】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

【0106】

[実施例1~9]

<光硬化性転写シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

配合I

2-エチルヘキシルメタクリレート	70質量部
メチルメタクリレート	20質量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10質量部
ベンゾフェノン	5質量部
トルエン	30質量部
酢酸エチル	30質量部

【0107】

上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60℃に加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシ基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI (2-イソシアナトエチルメタクリレート; 昭和電工(株)製) 5質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら50℃で反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

【0108】

得られた反応性ポリマーは、Tgが0℃であり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。

【0109】

配合II

反応性ポリマー溶液1 (固形分63.6質量%)	100質量部
アクリル樹脂	10質量部

(Tg: 65℃、数平均分子量: 230,000; ダイナールBR-90、三菱レイヨン(株)製)

反応性希釈剤 (ヘキサンジオールジアクリレート)	40質量部
--------------------------	-------

リン酸メタクリレート	表1の各質量部
------------	---------

(エチレンオキシド変性リン酸ジメタアクリレート、日本化薬(株)製)

光重合開始剤 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)	1質量部
--------------------------------	------

(イルガキュア184、チバガイギー(株)製)

【0110】

上記配合の混合物を均一に溶解し、剥離シート(幅300mm、長さ1000m、厚さ75μm; 商品名No. 23、藤森工業(株)製)上に、全面塗布し、乾燥厚さ20±2μmの光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのロール(直径0.5m)を得た。

【0111】

<得られる光情報記録媒体の評価>

各例の光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有するポリカーボネート基板(厚さ1.1mm)の凹凸面に設けられたAg合金(AG合金)の半透明反射層(70nm)上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、表面温度が25℃のシリコンゴム製のローラを用いて2kgの荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した(図2の(3)に対応)。

【0112】

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンプを、シート表面とスタンプの凹凸面とが接触するように配置して、表面温度が25℃のシリコンゴム製のローラを用いて2kgの荷重でスタンプを押圧し、積層体を形成し、スタンプの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

【0113】

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量3000 mJ/cm²の条件でUV照射し、転写シートを硬化させた。

【0114】

積層体からスタンプを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、アルミニウムの反射層(70nm)を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム(厚さ70μm;商品名ピュアエースC110-70、帝人(株)製)を貼り付けた。

【0115】

これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

【0116】

<光情報記録媒体の評価>

(1) スタンプ剥離性

上記UV照射の後に積層体からスタンプを剥離除去する際に、その剥離除去が良好に行われたかどうかを、目視によって観察して評価した。積層体に転写シートが完全に残った場合を○(マル)と評価し、積層体に転写シートが完全には残らずに端部に捲れや泣き別れが発生した場合を×(バツ)と評価した。

【0117】

(2) 得られた光情報記録媒体の反射率の変化量

得られた光情報記録媒体のAg合金(APC)の反射率を基板側から測定し、次いでこの媒体を温度80℃、湿度85%の恒温槽に240時間放置した後に、405nmのレーザ光での反射率を測定した。最初の反射率から促進試験後の反射率を差し引いた値を表1に示した。尚、最初の反射率はいずれも43%であった。

【0118】

得られた試験結果を表1に示す。

【0119】

【表 1】

	リン酸メタクリレート	反射率の変化量	スタンパ剥離性
	添加 質量部	(%)	
比較例 1		3	×
比較例 2	0.001	3	×
実施例 1	0.003	3	○
実施例 2	0.01	3	○
実施例 3	0.03	3	○
比較例 3	0.05	5	○
比較例 4	0.1	10	×

【0120】

実施例 1～3 で得られた光情報記録媒体は、製造時には良好なスタンパ剥離性を示し、且つ高温高湿下に長時間曝されても反射率の低下は少なく十分な耐久性を有するものであった。しかし、比較例 1～2 の光情報記録媒体は、上記条件下の反射率の低下は少ないものの、製造時におけるスタンパからの剥離性は良好とは言えなかった。また、比較例 3～4 の光情報記録媒体は、反射率の低下が大きく耐久性が十分なものとは言えなかった。

【図面の簡単な説明】


【0121】

- 【図 1】本発明の光情報記録媒体の一例を示す断面図である。
- 【図 2】本発明の光情報記録媒体の別の一例を示す断面図である。
- 【図 3】本発明の光硬化性転写シートの実施形態の一例を示す断面図
- 【図 4】本発明の光情報記録媒体の製造方法の一例を示す断面図である。
- 【図 5】本発明の光情報記録媒体の他の一例を示す断面図である。
- 【図 6】二重真空室方式の装置を用いた押圧法を説明するための該略図である。
- 【図 7】従来の光情報記録媒体を示す断面図である。
- 【図 8】従来の別の光情報記録媒体を示す断面図である。

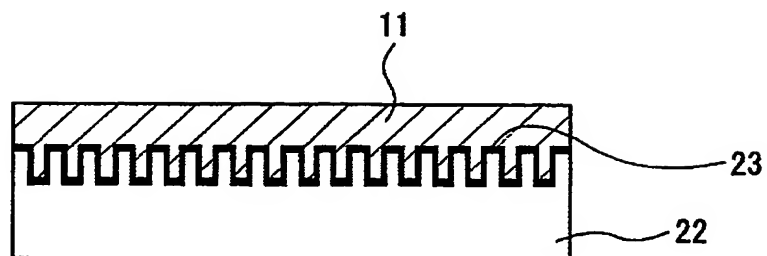
【符号の説明】

【0122】

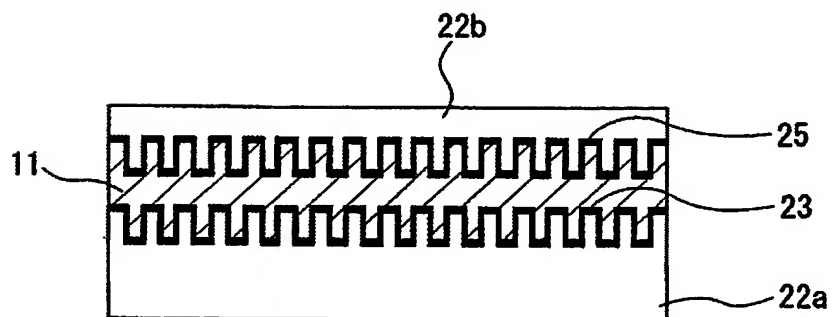
- 11 光硬化性転写シート
- 17a, 17b 剥離シート
- 22 基板
- 23 半透明反射層
- 24 スタンパ
- 25 反射層
- 26 有機ポリマーフィルム (カバー層)
- 1, 2 透明樹脂基板

- 
- 1 a, 2 a 反射層
 - 3 接着剤層
 - 1 b 半透明層

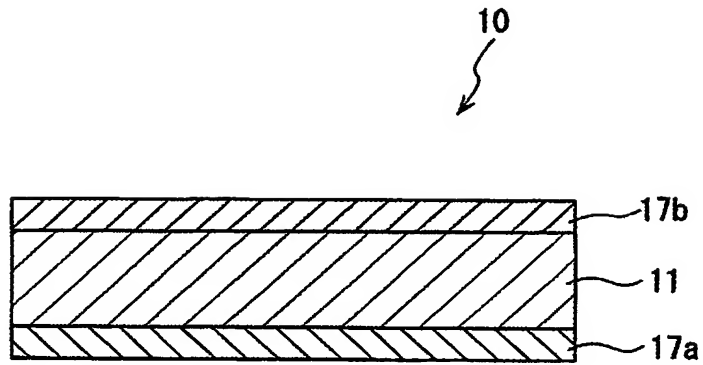
【書類名】 図面
【図 1】



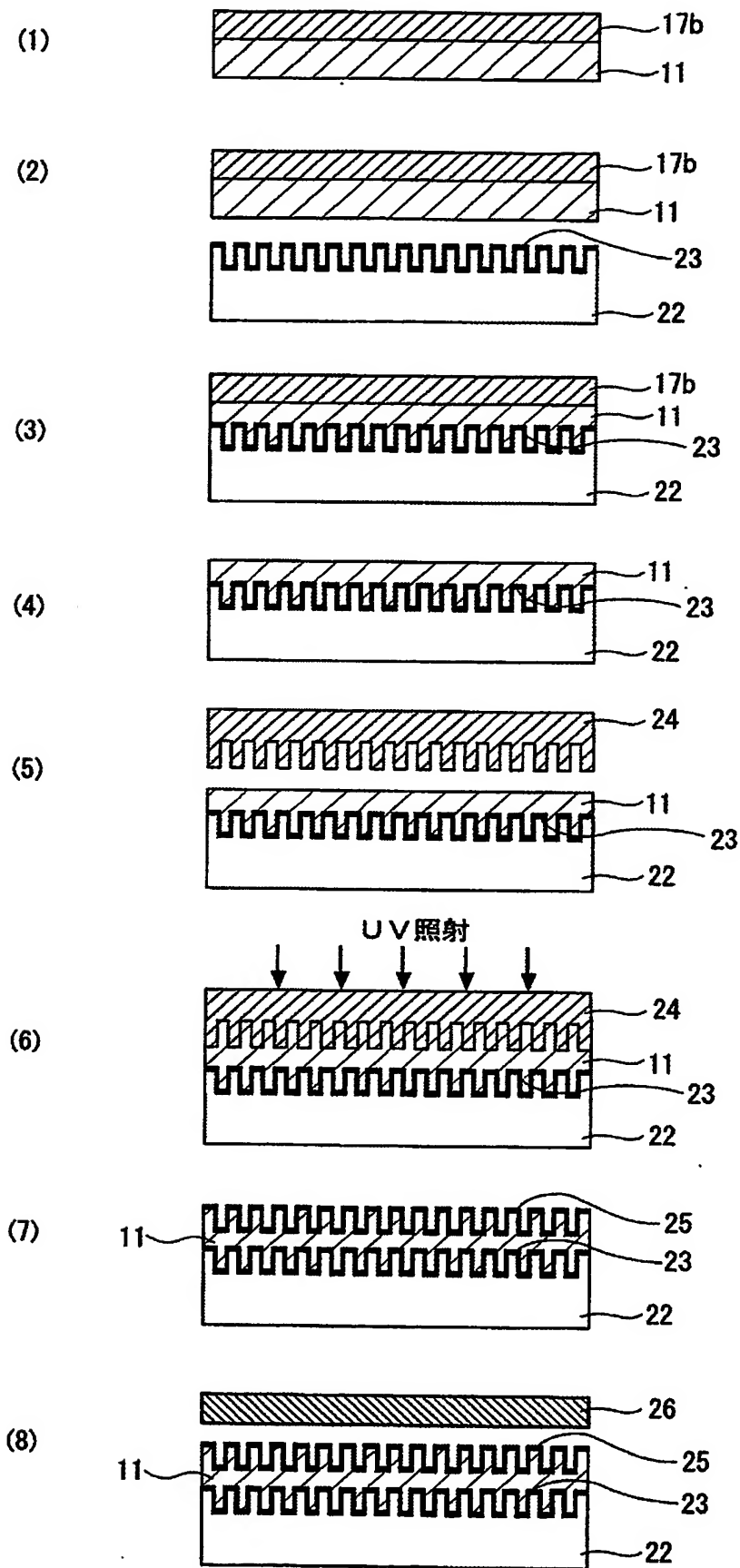
【図 2】



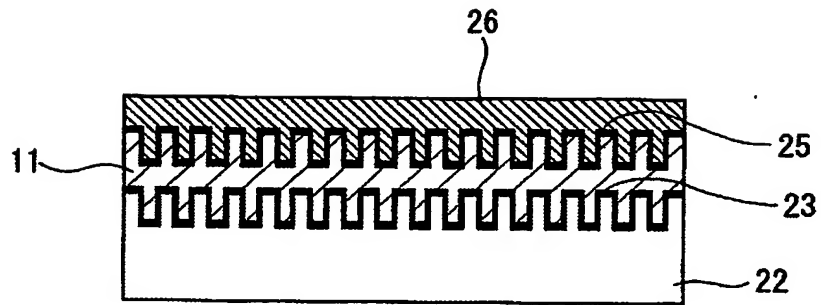
【図 3】



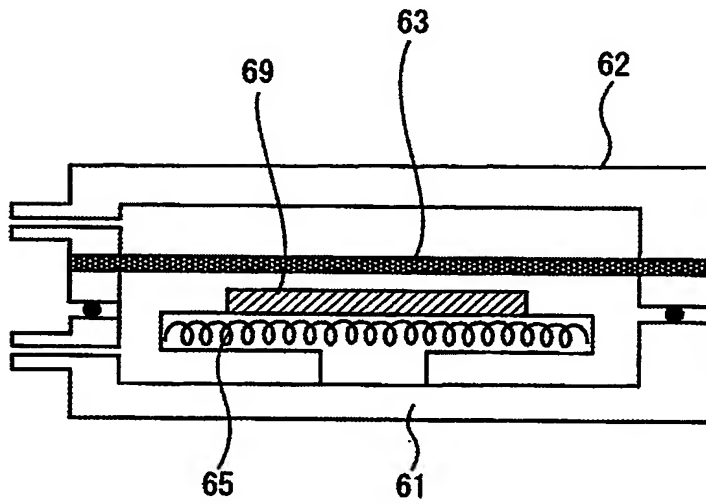
【図 4】



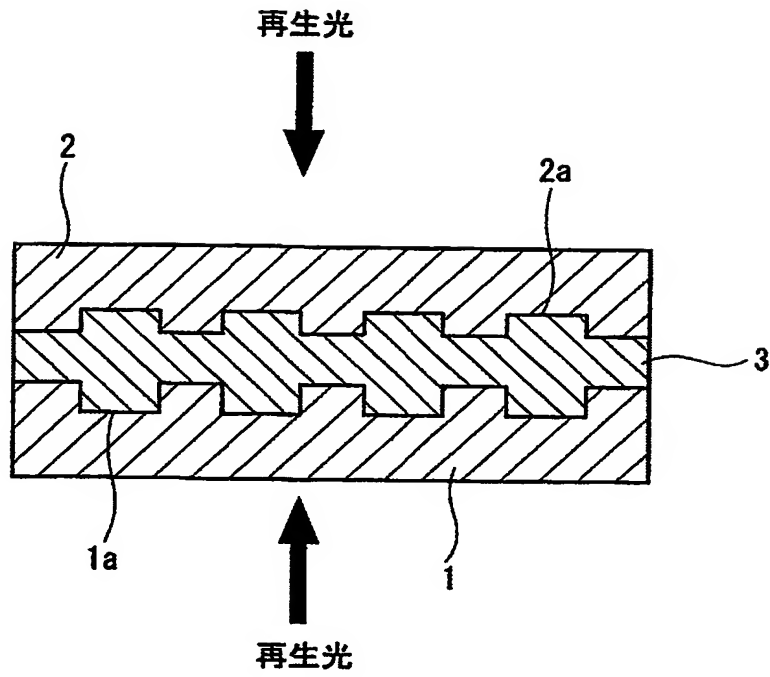
【図 5】



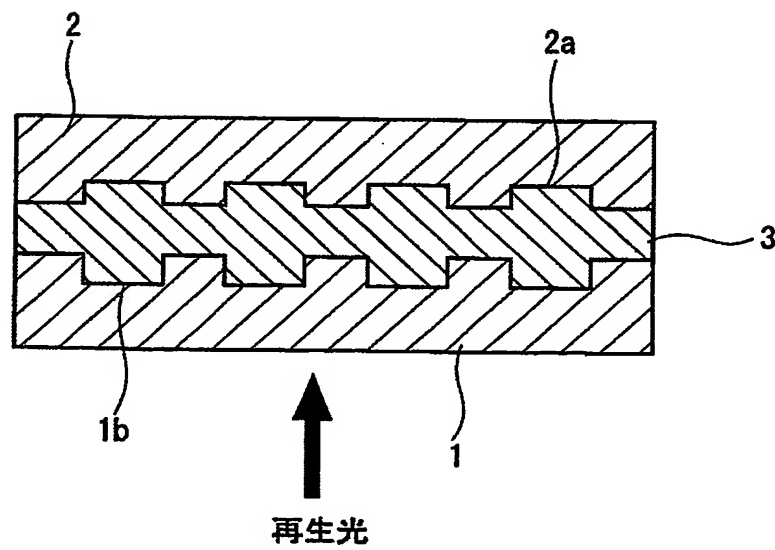
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

耐久性、経済性に優れた、銀、銀合金又は銀化合物の反射層を有する光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】

上記目的は、記録ピット及び／又はグループとして凹凸を有し、さらに該凹凸表面に沿って銀、銀合金又は銀化合物からなる光反射層が設けられた光硬化性樹脂組成物の硬化層を含む光情報記録媒体であって、該光硬化性樹脂組成物が、リン酸（メタ）アクリレート及び／又はその誘導体を 1 0 ～ 2 2 0 p p m 含有することを特徴とする光情報記録媒体；光硬化性組成物；光硬化性転写シート；及びこれを用いた光情報記録媒体の製造方法によって達成される。

【選択図】

図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-426599
受付番号	50302117522
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年12月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月24日

特願 2 0 0 3 - 4 2 6 5 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名 株式会社プリヂストン